











Partially etherified melamine-formaldehyde resins, method of preparing them and moulding compositions made from these melamine resins.**Publication number:** EP0006148**Publication date:** 1980-01-09**Inventor:** PIESCH STEFFEN DR; WOLF ALFONS**Applicant:** CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG (DE)**Classification:****- international:** C08G12/00; C08G12/26; C08G12/32; C08G12/42; C08K5/05; C08L61/32; C08G12/00; C08K5/00; C08L61/00; (IPC1-7): C08G12/32; C08G12/42; C08L61/28**- European:** C08G12/26B2; C08G12/42C2B; C08L61/32**Application number:** EP19790101603 19790525**Priority number(s):** DE19782824473 19780603**Also published as:** US4328326 (A1)
 US4303561 (A1)
 JP54159495 (A)
 ES481145 (A)
 DE2824473 (A1)

more >>

Cited documents: DE2254450
 FR2032379
 DE2254575
 DE2356298
 DE2603768

more >>

Report a data error here

Abstract not available for EP0006148

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 79101603.3

⑤① Int. Cl.³: **C 08 G 12/32, C 08 G 12/42, C 08 L 61/28**

⑳ Anmeldetag: 25.05.79

③① Priorität: 03.06.78 DE 2824473

⑦① Anmelder: **CASSELLA Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.01.80
Patentblatt 80/1

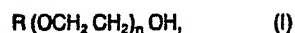
⑦② Erfinder: **Plesch, Steffen, Dr., An der Heide 32, D-6370 Oberursel (DE)**
Erfinder: **Wolf, Alfons, Einhardstrasse 34, D-6453 Seligenstadt (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT NL SE**

⑦④ Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

⑤④ **Teilverätherte Melamin-Formaldehyd-Harze, Verfahren zu ihrer Herstellung und die aus diesen Melaminharzen hergestellten Pressmassen.**

⑤⑦ Teilverätherte Melamin-Formaldehyd-Harze mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,25 bis 1) lassen sich durch neutrale oder schwach alkalische Kondensation von Melamin mit Formaldehyd herstellen, wenn die Kondensation in Gegenwart eines Glykolmonoäthers der allgemeinen Formel I



worin R Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, durchgeführt wird. Die teilverätherten Melamin-Formaldehyd-Harze eignen sich zur Herstellung von Preßmassen mit hohem Fließvermögen und minimaler Verarbeitungs- und Nachschwindung.

EP 0 006 148 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

siehe Titelseite

Ref. 3123 Dr.Eu/da

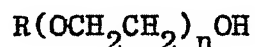
Melaminharze Verfahren zu ihrer Herstellung und die aus
den Melaminharzen hergestellten Preßmassen

- Die Erfindung betrifft teilverätherte Melaminharze mit
5 einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd =
1 : (1,25 bis 1,0), die nach der Verarbeitung zu Form-
massen praktisch keine Verarbeitungs- und Nachschwindung
zeigen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der teilver-
ätherten Melaminharze und die aus den Melaminharzen her-
10 gestellten Preßmassen.
- Aus Kunstpreßmassen werden Formteile der verschiedensten
Art, wie z. B. Küchengeschirr, Tabletts, Telefon-, Radio-,
Uhren- und Fernsehgehäuse, Knöpfe, Armaturen, elektrische
Isolierteile und ähnliches hergestellt. Bei der Herstel-
15 lung von größeren Formteilen aus Kunstharzen müssen ge-
ringe Werte für die Verarbeitungsschwindung und Nach-
schwindung eingehalten werden, um eine einwandfreie Verar-
beitung der Formteile zu ermöglichen und ein späteres
Reißen der Formteile zu verhindern. Derartige Forderungen
20 werden z. B. von Phenolharzpreßmassen, vor allem aber von
Polyesterharz- und Epoxidharzpreßmassen erfüllt. Zum Teil
sind diese Harze teuer, auch besitzen die daraus herge-
stellten Formteile zum Teil noch unerwünschte thermoplasti-
sche Eigenschaften oder sind nicht ausreichend lösungsmit-
25 tel- oder hitzebeständig. Formteile, die in der Elektro-
industrie verwendet werden, wie z. B. Schalter, Knöpfe,
Sicherungshalter, Chasisteile, Fassungen für Transistoren,
integrierte Schaltkreise und dergl. müssen darüberhinaus
in ausreichendem Maße kriechstromfest sein.

Melaminharzpreßstoffe zeigen größere Nachschwindungswerte als z.B. Phenolharzpreßmassen und vor allem Polyesterharz- und Epoxiharzpreßmassen. Diese Nachschwindung üblicher Melaminharzpreßteile läßt ihre Verwendung nur dort zu, wo
5 die Toleranzen groß sind und die Erwärmung gering ist. Durch Verwendung hoher Anteile spezieller anorganischer Füllmittel, z.B. Aluminiumoxidhydrat (vgl. DOS 23 56 298), Gesteinsmehl etc. kann die Nachschwindung verringert werden, jedoch müssen dabei meist schlechtere Fließeigenschaften
10 bei der Verarbeitung der Melaminharzpreßmassen in Kauf genommen werden.

Aus den DOS 26 03 767 und 26 03 768 sind elektrolytfreie Melaminharze bekannt, die Preßformlinge mit hohem elektrischen Widerstand und hoher elektrischer Kriechstromfestig-
15 keit liefern. Die Verarbeitungs- und Nachschwindung der mit diesen bekannten Melaminharzen hergestellten Preßmassen ist jedoch für die Herstellung größerer Formteile noch zu groß.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Melamin-Formaldehydharze, bei denen pro Mol Melamin weniger als 1,3 Mole
20 Formaldehyd vorhanden ist, bei der Verarbeitung zu Preß- bzw. Formmassen, unabhängig von dem verwendeten Füllmittel, nur noch minimale Werte für die Verarbeitungs- und Nachschwindung zeigen. Das Molverhältnis Melamin : Formaldehyd beträgt bei den erfindungsgemäßen Harzen 1 : (1,25 bis 1),
25 vorzugsweise 1 : (1,20 bis 1,12). Melamin-Formaldehyd-Kondensate, in denen pro Mol Melamin weniger als 1,3 Mole Formaldehyd vorhanden sind, sind jedoch bisher in üblicher alkalischer oder neutraler Kondensation nicht zugänglich. Die erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Harze lassen sich
30 jedoch in einfacher Weise herstellen, wenn man die Kondensation in Gegenwart eines Glykolmonoäthers der allgemeinen Formel I



(I)

wobei R = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, als Lösungs- und Verätherungsmittel und in Gegenwart einer kleinen Menge eines solchen Elektrolyten vornimmt, daß sich bei der Kondensation ein annähernd 5 neutraler bis schwach alkalischer pH-Wert, vorzugsweise ein pH-Wert von 7,2 bis 8,5 einstellt. Die entstehenden Harze sind teilveräthert und können in hoher Konzentration und hoher Viskosität hergestellt werden, was die Verarbeitbarkeit zu Preßmassen erleichtert.

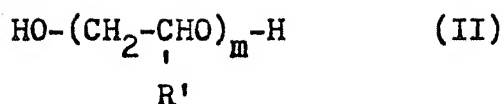
- 10 Der Formaldehyd wird normalerweise in Form der üblichen 39 %igen wäßrigen Lösung eingesetzt. Aber auch Paraformaldehyd oder höher konzentrierte Formaldehydlösungen oder Lösungen von Formaldehyd in den Glykolmonoäthern der Formel I können eingesetzt werden. Bezogen auf ein Mol des zur Anwendung kommenden Formaldehyds werden 1 bis 6 Mole Glykolmonoäther der Formel I verwendet. Ein Überschuß an Glykolmonoäther kann nach beendeter Kondensation, zweckmäßigerweise unter vermindertem Druck, abdestilliert werden. Von dem Elektrolyten, der bei der Kondensation einen annähernd neutralen bis schwach alkalischen pH-Wert, vorzugsweise einen pH-Wert von 7,2 bis 8,5 einstellt, sind normalerweise 0,05 bis 0,8 Gew.%, bezogen auf den Festkörpergehalt des fertigen Harzes, erforderlich. Geeignete Elektrolyte sind z.B. Alkalihydroxide oder -karbonate, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Kalium- oder Natriumkarbonat oder 25 Aminoalkohole, vorzugsweise tertiäre Aminoalkohole, wie z.B. Aminoäthanol, 3-Aminopropanol, N-Methylaminoäthanol, N-Äthylaminoäthanol, N,N-Dimethylaminoäthanol, N,N-Diäthylaminoäthanol, N,N-Dipropylaminoäthanol, N,N-Dimethyl-, 30 -diäthyl- oder -dipropylaminopropanol. Auch Mischungen verschiedener geeigneter Elektrolyten können eingesetzt werden. Bei der Verwendung der bevorzugten tertiären Aminoalkohole ist normalerweise ein Zusatz von 0,1 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf den Festkörpergehalt des fertigen Harzes, ausreichend.
- 35 Die Kondensation wird bei Temperaturen von 50 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 120°C, zweckmäßigerweise unter Rühren vorgenommen, bis der gewünschte Kondensationsgrad erreicht

ist. Der Kondensationsgrad wird wie üblich durch die Bestimmung der Wasserverdünnbarkeit gemessen. Dabei wird ein abgemessenes Volumen Harz bei 20°C bis zum Auftreten einer dauernden Trübung mit Wasser titriert. Die Angabe Wasserverdünnbarkeit 1 : 0,5 besagt somit, daß beim Vermischen von 1 Volumenteil Harz mit 0,5 Volumenteilen Wasser eine dauernde Trübung auftritt.

In der Regel wird solange kondensiert, bis eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 0,5 bis 1 : 2,5, vorzugsweise 1:0,5 bis 1 : 1,1 erreicht ist. Dann wird unter vermindertem Druck, in der Regel im Wasserstrahlvakuum bei ca. 10 bis 100 mbar, das eingesetzte Wasser und das entstandene Reaktionswasser abdestilliert, wobei eventuell auch überschüssiger Glykolmonoäther der Formel I mit übergeht. Je nach den bei der Kondensation zur Anwendung kommenden Temperaturen destilliert schon während der Kondensation ein Teil des Wassers ab.

Glykolmonoäther der allgemeinen Formel I, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen teilverätherten Harze verwendet werden können, sind beispielsweise Methylglykol, Äthylglykol, Diglykolmonomethyläther, Diglykolmonoäthyläther, Diglykolmonopropyläther, Triglykolmonomethyläther, Triglykolmonoäthyläther, Triglykolmonopropyläther, Triglykolmonobutyläther, Tetraglykolmonomethyläther, Tetraglykolmonoäthyläther, Tetraglykolmonopropyläther, Tetraglykolmonobutyläther, Pentaglykolmonomethyl-, -äthyl-, -propyl- oder -butyläther. Auch Mischungen verschiedener Glykolmonoäther der allgemeinen Formel I können verwendet werden.

Zur Verbesserung beispielsweise der Schlagzähigkeit der Formkörper kann es zweckmäßig sein, bei der Harzherstellung vor oder während der Kondensation bis zu 5 Gew.%, bezogen auf Gesamtfestkörpergehalt des fertigen Harzes, eines Vernetzers der allgemeinen Formel II



- wobei $\text{R}' = -\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{OH}$ und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 sein kann, zuzusetzen. Beispiele für solche Vernetzer sind: Glykol, Äthylendiglykol, Äthylentriglykol, Äthylentetraglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Glyzerin, Polyglyzerin.
- 10 Nach der geschilderten Methode lassen sich erfindungsgemäße Harze mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : (1,25 bis 1,12) herstellen. Die Herstellung von Harzen mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,12 bis 1,0) erfordert den Zusatz von Äthylen- oder Propylen-
- 15 harnstoff zur Abfangung des in dem Kondensationsansatz vorhandenen überschüssigen Formaldehyds, d. h. des Formaldehydanteils, der über das Molverhältnis 1 : 1,12 hinausgeht.

Die erfindungsgemäßen Harze sind geruchsarm, wobei die Geruchsarmut mit fallendem Formaldehydgehalt abnimmt. Harze mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,12 bis 1,0) sind auch bei der Weiterverarbeitung geruchsfrei.

- Die erfindungsgemäßen Harze können in an sich bekannter Weise zu Preßmassen verarbeitet werden. Die Herstellung und Verarbeitung von Preßmassen ist z. B. beschrieben in Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 3. Auflage, Band 14 (1963), S. 364-374 und in Bachmann-Bertz: "Aminoplaste" (1967), S. 93-122. Bei der Herstellung der
- 25 Preßmassen wird das Harz mit Füllstoff und weiteren Zusätzen, wie z. B. Farbstoffen, Fließhilfsmitteln, Gleit- und Trennmitteln, Härter bzw. Härtungsbeschleuniger vermischt, verknetet, getrocknet, zerkleinert bzw. granuliert und eingefärbt, wobei die einzelnen Verarbeitungsstufen
- 30 normalerweise nicht scharf voneinander zu trennen sind, da mehrere Vorgänge während eines einzigen Arbeitsvorganges ablaufen. Bekannte Füllstoffe sind z. B. Holzmehl,

Zellstoff, Celluloseesterpulver, Gesteinsmehl, Glasmehl, Glasfasern, Baumwollflocken, Mehl, Stärke, Torf, Asbestfasern, Graphit, Glimmerschuppen, Linters, Hanf, synthetische Fasern, Kreide, Kalk, Gips, Schamotte, Metallstaub, wie z. B. Kupferpulver, usw., von denen Holzmehl und Zellstoff bevorzugt sind.

An sich bekannte Härter bzw. Härtungsbeschleuniger sind z. B. Säuren oder säureabspaltende Verbindungen. Durch die Auswahl geeigneter Härter bzw. Härtungsbeschleuniger kann die gewünschte Härtungsgeschwindigkeit der Preßmassen eingestellt werden, ohne daß ihre Schmelzviskosität wesentlich erhöht wird. Geeignete Härter sind z. B. Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Benzoltetracarbonsäureanhydrid, Polyphosphorsäureester, vorzugsweise jedoch das System Ameisensäure : Wasserstoffperoxid. Die Ameisensäure ist dabei in der Regel 85 gew%ig das Wasserstoffperoxid 30 gew%ig und das Mischungsverhältnis Ameisensäure : Wasserstoffperoxid beträgt normalerweise 1 : 0,75 Gewichtsteile. Von dem Ameisensäure : Wasserstoffperoxid-Härter, der nach der Aushärtung keine Rückstände hinterläßt, werden maximal 2 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Preßmasse, angewandt. Bei Verwendung anderer Härter müssen eventuell höhere Mengen zur Anwendung kommen.

Bekannte Fließhilfsmittel sind Sorbit, Glykole und Glykolderivate und Polyglykole. Als Gleit- oder Trennmittel, die für die einwandfreie Ablösung des Formkörpers von der Preßform erforderlich sind, werden Metallstearate, vorzugsweise Zink-, Calcium- und Magnesiumstearat eingesetzt.

Für die Einfärbung können organische und anorganische Pigmente und lösliche Farbstoffe benutzt werden. Geeignete anorganische Pigmente basieren im allgemeinen auf Sulfiden, Oxiden oder Mischoxiden von Metallen, insbesondere von Titan, Zink, Eisen, Chrom, Kobalt, Blei und Cadmium. Ein bevorzugtes schwarzes Pigment ist Ruß. Als organische Pigmente kommen die im Colourindex als Pigment Dyes gekennzeichneten Verbindungen in Betracht. Die Zusätze müssen dem gewünschten Zweck entsprechend ausgewählt werden.

So erhöhen z. B. hohe Gehalte an Graphit und Ruß die elektrische Leitfähigkeit. Durch weitere an sich bekannte Zusätze, wie z. B. Leuchtstoffen, lassen sich spezielle Eigenschaften erzielen.

- 5 Das Verhältnis von Harz zu Füllstoff wird bekanntlich von der Füllstoffart und -struktur bestimmt. Das Harz-Füllstoff-Verhältnis schwankt bei der Herstellung bekannter Preßmassen zwischen 25 : 75 bis 70 : 30, d. h. auf 1 Gewichtsteil Harz werden 0,43 bis 3 Gewichtsteile Füll-
- 10 stoff zugemischt. Dieses Harz-Füllstoff-Verhältnis kommt auch bei der Herstellung von Preßmassen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Harze zur Anwendung.
- Das Mischen der erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Harze mit dem Füllstoff und den weiteren Zusatzstoffen er-
- 15 folgt in bekannten Mischaggregaten, wie beispielsweise, Mischwalzwerken, Mischschnecken, Kneter, Schneckenkneter, zweckmäßigerweise bei Temperaturen zwischen 70 und 140°C, vorzugsweise 105 bis 120°C. Das Verkneten bei erhöhter Temperatur bringt in bezug auf die zum Verkneten erforderliche
- 20 Energie und die erzielbare Homogenität des Gemisches wesentliche Vorteile. Nach der Mischung wird das erhaltene Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei es im allgemeinen fest wird. Das feste Produkt wird dann wie üblich zerkleinert bzw. granuliert und kann danach in an sich be-
- 25 kannter Weise durch Pressen, Spritzpressen oder Strangpressen zu Formpreßteilen verarbeitet werden. Das Verpressen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 120 und 180°C vorzugsweise 140 und 170°C unter Drucken von 150 bis 800 bar, vorzugsweise 200 bis 500 bar. Die Preß-
- 30 dauer beträgt in der Regel 30 Sekunden bis 5 Minuten. Preßmassen, die mit den erfindungsgemäßen Harzen hergestellt worden sind, zeigen hohes Fließvermögen und minimale Verarbeitungs- und Nachschwindung. Bei Harzen mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,20 bis
- 35 1) gehen die Werte für die Verarbeitungs- und Nachschwindung sogar praktisch auf Null zurück. Bei den mit den erfindungsgemäßen Harzen hergestellten Preßmassen ist aufgrund der geringeren Reaktivität, der Schwindungsfreiheit

und der Reißstabilität eine größere Verarbeitungsbreite als bei üblichen Melamin-Preßharzen gegeben. Sie härten farblos aus, bleiben auch bei Temperaturbelastung vergilbungsfrei und bieten somit unbegrenzte Einfärbungsmöglichkeiten. Die Harze können z. B. Verwendung finden als schwindungsfreie, kriechstromfeste, beliebig einfärbbare Isolierstoffe in Preßmassen für Eß- und Trinkgeschirr, in der Fahrzeugindustrie, z. B. Brems- und Kupplungsbelägen, sowie zur Herstellung maßhaltiger Formteile aller Art.

In den nachfolgenden Beispielen sind, wenn nichts anderes angegeben, Teile Gewichtsteile, Prozente Gewichtsprozent; die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1

7,5 kg wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 7,5 kg Wasser, 40 g Dimethylaminoäthanol, 10,4 kg Melamin und 9,4 kg Äthylpolyglykol (ein Gemisch aus ca. 70 % Äthyldiglykol, 20 % Äthyltriglykol und 10 % Äthyltetraglykol) werden bei 100°C so lange gerührt, bis eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,0 erreicht worden ist. Nun wird im Wasserstrahlvakuum das eingesetzte Wasser und das entstandene Reaktionswasser abdestilliert (insgesamt ca. 12,7 kg). Man erhält 22 kg eines praktisch 100 %igen Preßmassenharzes hoher Viskosität, das sich mit Wasser noch im Verhältnis 1 : 2 verdünnen läßt. Das Molverhältnis Melamin / CH₂O / Äthylpolyglykol beträgt 1 : 1,18 : 0,8.

Beispiel 2

600 g wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 5 g Dimethylaminoäthanol, 700 g Wasser, 700 ml Methyldiglykol, 50 g Diglykol (als Vernetzer) und 810 g Melamin werden unter Rühren bei 110°C ca. 3 Stunden lang bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,0 kondensiert. Dann werden im Wasserstrahlvakuum

ca. 700 ml Wasser abdestilliert. Das erhaltene Harz ist 71-%ig, und sein Molverhältnis Melamin : Formaldehyd beträgt 1 : 1,21; die Eigenschaften des mit dem Harz hergestellten Formkörpers sind in der Tabelle angegeben.

5

Beispiel 3

923 g wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 1020 g Wasser, 660g Äthylpolyglykol der Zusammensetzung wie in Beispiel 1 angegeben, 6 g Dimethylaminoäthanol, 120 g Diglykol, 1260 g Melamin werden unter Rühren bei einer Badtemperatur von 120°C bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,0 kondensiert. Dann werden im Wasserstrahlvakuum ca. 1100 g Wasser abdestilliert. Das erhaltene Harz ist ca. 60 %ig, und sein Molverhältnis Melamin : Formaldehyd beträgt 1 : 1,20. Die Eigenschaften des mit dem Harz hergestellten Formkörpers sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Beispiel 4

360 g wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 2 g Dimethylaminoäthanol, 360 g Wasser, 500 g Melamin und 450 g Äthyltri-glykol werden bei 100°C bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 0,5 kondensiert, anschließend werden im Wasserstrahl-Vakuum 300 ml Wasser abdestilliert. Das Endprodukt hat eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,2. Die Eigenschaften der mit diesem Harz erhaltenen Formkörper sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Beispiel 5

1800 g wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 2100 g Wasser, 1650 g Methyldiglykol, 10 g Dimethylaminoäthanol und 2400 g Melamin (Melamin : Formaldehyd = 1 : 1,23) werden bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,0 bei 100°C kondensiert. Im Wasserstrahlvakuum werden ca. 1950 ml Wasser abdestilliert. Die Wasserverdünnbarkeit des erhaltenen Harzes beträgt 1 : 2,7. Die Eigenschaften des mit diesem Harz erhaltenen Formkörpers sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Beispiel 6

720 g wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 1 g K_2CO_3 , 1000 g Melamin, 600 g Wasser, 1000 g Äthylpolyglykol der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung werden bei 102°C ca. 12 Stunden lang unter Rühren bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,1 kondensiert, dann werden bei einer Innentemperatur von 50°C und einem Druck von 56,5 mbar ca. 520 g Wasser abdestilliert. Das erhaltene Harz ist 62 %ig und hat ein Molverhältnis von Melamin : Formaldehyd von 1 : 1,179. Die Eigenschaften des mit dem Harz hergestellten Formkörpers sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Die Gehaltbestimmung der Harze wurde aus dem Gewichtsverlust berechnet, den eine Probe erleidet, die 1 Stunde lang bei einem Druck von 13,3 mbar auf 120°C erhitzt wird.

15

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

700 g wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 700 g Wasser, 400g Methyldiglykol, 5 g Dimethylaminoäthanol und 810 g Melamin (Melamin : Formaldehyd = 1 : 1,41) werden bei 100°C bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,0 kondensiert, dann wird im Wasserstrahlvakuum Wasser abdestilliert. Man erhält 1800 g eines 75 %igen Harzes mit einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0. Die Eigenschaften des mit diesem Harz erhaltenen Formkörpers sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

25

Beispiel 8

440 g wäßrige 39 %ige Formaldehydlösung, 500 g Wasser, 350 g Methyldiglykol, 3 g Dimethylaminoäthanol, 40 g Diglykol und 600 g Melamin werden ca. 3 Stunden lang bei 100°C bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1 gerührt. Dann werden im Wasserstrahlvakuum ca. 400 ml Wasser abdestilliert und anschließend bei 50°C 45g Äthylenharnstoff eingerührt. Das erhaltene Harz ist 82 %ig, es besitzt ein Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : 1 und ist nahe-

35

grenzt mit Methyldiglykol verdünnbar. Beim thermischen Auskondensieren unter saurer Katalyse wird kein Formaldehyd frei, d.h. das Kondensat ist auch unter Verarbeitungsbedingungen geruchsfrei.

5

Zur Bestimmung der Verarbeitungs- und Nachschwindung gemäß DIN 53 464 und der Kriechstromfestigkeit gemäß DIN 53 480 wurden Preßmassen Typ 152 gemäß DIN 7708 wie folgt hergestellt:

10

70 Teile Harz, 30 Teile Cellulose, 1 Teil Zinkstearat, 1 Teil Härter, des in der Beschreibung erwähnten Systems : Ameisensäure (85 %ig) : Wasserstoffperoxid (30 %ig) = 1 : 0,75, werden auf einem Walzenstuhl bei 110°C zu einem

15

Walzfell ausgewalzt. Nach dem Granulieren des Walzfelles wird in einer Normstabform bei 150 bis 155°C, 250 bar und 8 Minuten Preßdauer ein Formkörper hergestellt. Die an den hergestellten Formkörpern erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle

Preßmasse Typ 152 nach DIN 7708	Molverhältnis des Harzes Melamin:Form- aldehyd	Schwindung nach DIN 53464 Verarbeitungs- schwindung in %	Kriechstrom- festigkeit nach DIN 53 480
Handelsübliches Melaminharz	1 : 2,6	0,46	1,1 KA3c
Handelsübliches Melaminharz	1 : 1,8	0,4	1,0 KA3c
Handelsübliches Melaminharz	1 : 1,65	0,4	0,9 KA3c
Beispiel 7	1 : 1,41	0,38	0,85 KA3b
Beispiel 5	1 : 1,23	0,25	0,5 KA3c
Beispiel 2	1 : 1,21	0,25	0,45 KA3c
Beispiel 3	1 : 1,20	0	0 KA3c
Beispiel 1	1 : 1,18	0	0 KA3c
Beispiel 4	1 : 1,18	0	0,05 KA3b
Beispiel 6	1 : 1,18	0	0 KA3c

Die mit den erfindungsgemäßen Harzen hergestellten Preßmassen entsprechen im übrigen den sonstigen in den DIN-Vorschriften für Preßmassen gestellten Anforderungen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Teilveräthertes Melamin-Formaldehyd-Harz mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,25 bis 1).

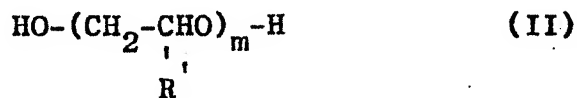
2. Teilveräthertes Melamin-Formaldehyd-Harz mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,2 bis 1,12).

3. Teilveräthertes Melamin-Formaldehyd-Harz gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Glykolmonoäther der allgemeinen Formel I



10 worin R Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, veräthert ist.

4. Teilveräthertes Melamin-Formaldehyd-Harz nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf den Festkörpergehalt, bis zu 5 Gew.% eines Glykols der
15 allgemeinen Formel II

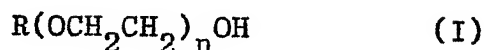


wobei R' -CH₃ oder -CH₂OH und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, enthält.

5. Teilver-äthertes Melamin-Formaldehyd-Harz gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,12 bis 1) neben Melamin noch Äthylen- und/oder Propylenharnstoff enthält.

6. Verfahren zur Herstellung teilverätherter Melamin-Formaldehyd-Harze der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
25 daß Melamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : (1,25 bis

1) in Gegenwart eines Glykolmonoäthers der allgemeinen Formel I



worin R Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, und in Gegenwart eines solchen Elektrolyten, daß sich ein annähernd neutraler bis schwach alkalischer pH-Wert einstellt, bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : (0,5 bis 2,5) kondensiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von 0,05 bis 0,8 Gew.% Elektrolyt, bezogen auf den Festkörpergehalt des fertigen Harzes, kondensiert wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart eines Alkalihydroxids, Alkalikarbonats und/oder Aminoalkohols kondensiert wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen von 50 bis 150°C bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : (0,5 bis 1,1) kondensiert wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei Molverhältnissen Melamin : Formaldehyd = 1 : (1,12 bis 1) in Gegenwart von Äthylen- und/oder Propylenharnstoff kondensiert wird.

11. Aminoplastpreßmasse mit einem Harz: Füllstoffverhältnis von 1 : (0,42 bis 3), d. g. d. sie in an sich bekannter Weise aus Füllstoff, Zusatzstoffen und dem Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellt worden ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0006148
Nummer der Anmeldung

EP 79101603.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE-A- 2254450</u> (STAMICARBON) * Seite 4, 2.ganzer Absatz; Beispiele * --	1,2 6-9	C08G 12/32
A	<u>FR-A 2032379</u> (ADOLF FUNDER OHG) * Seite 2, 1. Absatz; Beispiele 1-4; Ansprüche 1-3 *	1-4, 6-9	C08G 12/42
A	<u>DE-B 2254575</u> (THE STANDARD OIL) * Patentansprüche; Spalte 1, Zeilen 63-68 * --	11	C08L 61/28
D	<u>DE-A 2356298</u> (THE STANDARD OIL) --	11	
D	<u>DE -A 2603768</u> (CASELLA) --	1-4, 6-9	C08G 12/30 C08G 12/32 C08G 12/38 C08G 12/42 C08L 61/20 C08L 61/28
D	<u>DE-A 2603767</u> (CASELLA) -----	1-4, 6-9, 11	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 23-07-1979	Prüfer SIMAK